



(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND  
  
DEUTSCHES  
PATENTAMT

(12) **Offenlegungsschrift**  
(10) **DE 197 33 700 A 1**

(51) Int. Cl. 6:  
**C 04 B 35/48**  
C 04 B 35/488  
F 16 C 33/12  
F 16 C 33/62

(21) Aktenzeichen: 197 33 700.7  
(22) Anmeldetag: 4. 8. 97  
(43) Offenlegungstag: 16. 4. 98

<p>(66) Innere Priorität: 196 40 923. 3 04. 10. 96</p> <p>(71) Anmelder: Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE</p> <p>(74) Vertreter: Rauschenbach, M., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 01189 Dresden</p>	<p>(72) Erfinder: Krell, Andreas, Dr., 01217 Dresden, DE; Blank, Paul, Dr., 01187 Dresden, DE</p>
--	---

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- (54) Hartstoffverstärkte ZrO<sub>2</sub>-Keramik mit mechanischer Stabilität unter hydrothermaler Beanspruchung, Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung
- (55) Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der keramischen Industrie und betrifft eine hartstoffverstärkte ZrO<sub>2</sub>-Keramik, wie sie z. B. als Werkstoff für Bauteile zum Einsatz kommen kann.  
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine hartstoffverstärkte ZrO<sub>2</sub>-Keramik anzugeben, die mechanische Stabilität unter hydrothermaler Beanspruchung aufweist. Die Aufgabe wird gelöst durch eine hartstoffverstärkte stabilisierte ZrO<sub>2</sub>-Keramik mit Submikrometergefüge der Zusammensetzung  
- 5-50 Vol.-% einer Hartstoffkomponente,  
- 2-45 Vol.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zusammen nicht mehr als 70 Vol.-%,  
- und als Rest eine stabilisierte ZrO<sub>2</sub>-Phase mit einer festen Lösung von 2-3,5 Mol-% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 1-7 Mol-% CeO<sub>2</sub>. Die Aufgabe wird weiterhin gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung einer ZrO<sub>2</sub>-Keramik nach Anspruch 1, bei dem ein Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthaltendes ZrO<sub>2</sub>-Pulver auf bestimmte Weise mit einer Cer-Dotierung versehen wird. Dieses ZrO<sub>2</sub>-Pulver wird dann mit einer Hartstoffkomponente und mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gemeinsam in einer Flüssigkeit mischgemahlen.

**DE 197 33 700 A 1**

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der keramischen Industrie und betrifft eine hartstoffverstärkte  $ZrO_2$ -Keramik mit mechanischer Stabilität unter hydrothermaler Beanspruchung mit hoher Festigkeit und Härte, wie sie z. B. als Werkstoff für Bauteile oder für sterilisierbare medizinische Instrumente zum Einsatz kommen kann, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

Stabilisierte  $ZrO_2$ -Keramiken tetragonaler Modifikation haben dank ihrer hohen Raumtemperaturfestigkeit industrielle Bedeutung erlangt. Besonders hohe Biegebruchfestigkeiten > 1000 MPa werden inzwischen problemlos mit kommerziell verfügbaren Rohstoffen, die ca. 2–3 Mol.-%  $Y_2O_3$  als feste Lösung im  $ZrO_2$ -Kristallgitter enthalten, erzielt. Einsatzgrenzen setzt die im Vergleich mit anderen Konstruktionskeramiken niedrige Härte (Vickers-Härte i.a.  $\leq 1400$ ) und die geringe hydrothermale Phasenstabilität. Seit mehr als 10 Jahren ist bekannt, daß die beobachteten Festigkeitseinbußen bei oder nach thermischer Behandlung im Bereich von ca. 150–400°C (besonders ausgeprägt in Wasser dampfföriger oder – unter Druck – flüssiger Phase bei 200–300°C) ihre Ursache in einer von den Oberflächen der  $ZrO_2$ -Teile ausgehenden tetragonal/monoklinen Phasenumwandlung des Kristallgitters haben, was zu hohen Eigenspannungen mit der Folge von Rißschädigungen führt. Dieses Verhalten verhinderte bisher den Einsatz von Keramiken auf  $ZrO_2$ -Basis für unter entsprechenden Bedingungen eingesetzte Lager, wie auch für Instrumente (Messer u. a.), die in der Medizintechnik einer (meist wiederholten) Heißdampfsterilisation ausgesetzt werden.

Zur Verbesserung der hydrothermalen Stabilität von  $ZrO_2$ -Keramiken wurden deshalb wiederholt Vorschläge unterbreitet. Der einfachste Weg einer stark erhöhten Stabilisierung durch Erhöhung der Konzentration des stabilisierenden Zusatzes (bevorzugt Yttrium) ist dabei für Teile, an die hohe Festigkeitsforderungen gestellt werden, nicht nutzbar, da mit der stärkeren Unterdrückung der Transformierbarkeit tetragonaler Körner auch die belastungsinduzierte Transformation als festigkeitserhöhender Mechanismus eingeschränkt wird; während oberhalb einer bestimmten Grenze der Yttrium-Konzentration schließlich eine Keramik phasenmäßig vollkommen stabiler kubischer Modifikation erzeugt wird, fällt die erreichbare Festigkeit bereits unterhalb dieser Grenze deutlich ab, wenn der Yttrium-Gehalt auf mehr als 3–4 Mol.-% erhöht wird. Richtungsweisend war daher die Beobachtung, daß im Bereich von 150–400°C bei konstantem Stabilisatorgehalt des  $ZrO_2$ -Gitters eine erhöhte thermische Alterungs-Stabilität auch durch eine verringerte Korngröße des polykristallinen Gefüges erzielt werden kann. Watanabe, Ito und Fukaura haben die Abhängigkeit der für eine Phasenstabilität nach 1000stündiger Behandlung bei 300°C an Luft kritischen Korngröße vom  $Y_2O_3$ -Gehalt beschrieben (in: N. Claussen u. a., Advances in Ceramics, Bd. 12 [Zirconia II], The Am. Ceram. Soc., Columbus [Ohio], 1984, S. 391–398). Die Dotierung mit 2 Mol.-%  $Y_2O_3$  erfordert danach eine Korngröße  $\leq 0,2$  mm, während für eine höhere Dotierung mit 4 Mol.-%  $Y_2O_3$  ein größeres Gefüge  $\leq 0,4$  mm zulässig ist. Tsukuma, Kubota und Tsukidate (S. 382–390 an gleicher Stelle) weisen für eine ähnliche Behandlung an Luft auf eine optimale Kombination erreichbarer hoher Festigkeit mit hoher thermischer Stabilität bei 0,4 mm Korngröße und einer Dotierung von ca. 3 Mol.-%  $Y_2O_3$  (mit höheren Y-Gehalten sinkt die Festigkeit).

Unter anderen Bedingungen verschärfen sich die Gefügeanforderungen für eine Alterungs-Stabilität allerdings beträchtlich. Dies trifft schon an Luft für längere Zeiten zu, wo Matsui, Soma und Oda (S. 371–381 an gleicher Stelle) für eine Stabilität nach 2000 h bereits eine Korngröße von  $\leq 0,2$  mm bei 3 Mol.-%  $Y_2O_3$  fordern. Noch weiter verschärft sich die Situation unter hydrothermaler Beanspruchung in Wasser (liqu.)., wo eigene Versuche mit  $ZrO_2$  (3 Mol.-%  $Y_2O_3$ ) bei mittleren Gefügekorngrößen von 0,25 mm schon nach 70 h bei 220°C nicht nur zur Rißschädigung, sondern zur völligen Auflösung der Körper führen. Auf ähnliche Schwierigkeiten weist die Arbeit von Winnubst und Burggraaf (in: S. Somiya u. a., Advances in Ceramics, Bd. 24 [Zirconia III], The Am. Ceram. Soc., Westerville [Ohio], 1988, S. 39–47), die unter sehr moderaten hydrothermalen Bedingungen von nur 5 h bei 180°C eine Korngröße  $\leq 0,1$  µm als Bedingung für tetragonale Phasenstabilität fanden; für eine wirkliche Langzeitstabilität wären demnach noch feinere Gefüge im Nanometerbereich erforderlich, die defektfrei, in makroskopischen Dimensionen und mit vertretbaren Kosten bisher nicht herstellbar sind.

Eine Erhöhung des Stabilisatorgehaltes bietet also keine befriedigende Lösung, da diese Maßnahme zwar die hydrothermale Stabilität verbessert (Sato, Ohtaki, Endo und Shimada, (in: S. Somiya u. a., Advances in Ceramics, Bd. 24 [Zirconia III], The Am. Ceram. Soc., Westerville [Ohio], 1988, S. 501–508)), gleichzeitig aber die Biegefestigkeit mindert.

Als weitere Maßnahme könnte bei konstantem Stabilisatorgehalt eine deutliche Verbesserung der Dotierungshomogenität hilfreich sein (Schubert, und Petzow, (in: S. Somiya u. a., Advances in Ceramics, Bd. 24 [Zirconia III], The Am. Ceram. Soc., Westerville [Ohio], 1988, S. 21–28)), bisher gab es aber keine Erkenntnisse, wie dies unter industriellen Bedingungen zu erreichen wäre. Möglicherweise wirkt die von Dransfield und McColgan (EP 0 535 796 B1) beschriebene Oberflächenbeschichtung ("coating") von  $ZrO_2$ -Pulvern und deren Verwendung in diesem Sinne. Bemerkenswert sind hierbei die mittels einer Ko-Dotierung des  $ZrO_2$  mit Oxiden von Ce sowie von Nd, La, Pr erreichten Festigkeiten von 800–1300 MPa, was für eine Y-freie und drucklos gesinterte  $ZrO_2$ -Keramik erstaunlich hoch ist. Sonstige Ce-dotierte  $ZrO_2$ -Keramiken zeigen typischerweise niedrigere Festigkeiten < 650 MPa, wenn auch oft verbunden mit hoher Bruchzähigkeit. Die letztgenannte bekannte Eigenschaft tetragonaler  $ZrO_2(CeO_2)$ -Keramiken könnte in Verbindung mit der in EP 0 535 796 B1 mittels "coating" erzielten hohen Festigkeit einen Weg zur Verbindung besserer hydrothermaler Stabilität mit hohen Festigkeiten weisen, über den bisher aber keine genaueren Untersuchungen vorliegen. Auch ist das Problem der niedrigen Härte von  $ZrO_2$ -Keramiken auf diese Weise nicht zu lösen.

Deshalb ist es nach wie vor notwendig, nach neuen Möglichkeiten für Zusätze zu suchen, die eine höhere hydrothermale Beständigkeit der Keramik mit möglichst hoher Bruchfestigkeit verbinden und gleichzeitig die Härte deutlich verbessern.

Schon seit 1986 ist im Vergleich unterschiedlicher Zusätze (Ca, Mg, Ce, Ti als feste Lösungen,  $Al_2O_3$  als dispergierte Fremdphase) gezeigt worden, daß für dieses Ziel eine Ko-Dotierung mit Y-Ce bei gleichzeitigem Zusatz von  $Al_2O_3$  günstiger ist als andere untersuchte Zusätze (Sato, Ohtaki, Endo, Shimada (in: S. Somiya u. a., Advances in Ceramics, Bd. 24 [Zirconia III], The Am. Ceram. Soc., Westerville [Ohio], 1988, S. 29–37); Hirano und Inada, DE 36 10 041 A1).

Daß eine Erhöhung der Y-Konzentration allein nicht ausreichend ist, wurde inzwischen vielfach bestätigt, der Kreis

der geeignet erscheinenden Ko-Dotierungen wurde dabei über das Cer hinaus immer mehr ausgeweitet. So berichten Lawson, Gill, Smith und Dransfield (in: P. Duran u. a., Third Euro-Ceramics, Bd. 3, Faenza Editrice Iberica S.L., San Vicente, 1993, S. 507–512) über Festigkeiten von mehr als 1000 MPa nach einer 1000stündigen Behandlung bei 180°C, wenn mit Cu bzw. Fe dotiert wurde. Darüber hinaus wurde zwecks Verbesserung der hydrothermalen Stabilität über die Bedeutung der Vermeidung von Poren berichtet (Kitano, Iwanaga, Oishi, Matsuda und Masaki, S. (in: P. Duran u. a., Third Euro-Ceramics, Bd. 3, Faenza Editrice Iberica S.L., San Vicente, 1993, 647–52)) wie auch über den Nutzen von Korngrenzenphasen wie MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Spinell in ZrO<sub>2</sub>-Gefügen (DE 42 17 605 A1; DE 34 15 803 A1; DE 36 10 041 A1). Im Interesse einer gleichzeitigen Verbesserung der hydrothermalen Stabilität und der Härte erscheinen besonders höhere Konzentrationen an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zusätzen erfolgversprechend (wegen der hohen Härte des Korundes). Während allerdings ein die ZrO<sub>2</sub>-Korngrenzenbeweglichkeit herabsetzender Effekt von Korundteilchen im Sinne der Einstellung möglichst kleiner ZrO<sub>2</sub>-Korngrößen das entstehende Gefüge günstig beeinflusst, wurde andererseits auch von gegenteiligen Einflüssen des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> berichtet. Im Fall geringerer Konzentrationen kann segregiertes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> die Korngrenzenbeweglichkeit des ZrO<sub>2</sub> in so starkem Maße erhöhen, daß z. B. mit 5 Mol-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eine Gefügevergrößerung beobachtet wird (Guo und Yuan, J. Mater. Sci. 30 [1995] 923–31) – was für die angestrebte hydrothermale Beständigkeit ungünstig ist.

Wie schon für die vorgeschlagene Verringerung der Gefügekorngröße festgestellt, erweisen sich allerdings auch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zusätze in der Praxis als erheblich weniger wirksam, als nach den angeführten Publikationen anzunehmen wäre. Eigene Versuche mit ZrO<sub>2</sub> (3 Mol.-% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-Gefügen einer mittleren Korngröße von 0,36 mm zeigten zwar bei höherem Korundzusatz von + 15 Vol.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tatsächlich eine grundsätzlich gegenüber korundfreier ZrO<sub>2</sub>-Keramik verbesserte Stabilität, nach 140 h bei 220°C waren aber auch die korundhaltigen Proben in erheblichem Maße rißgeschädigt. Selbst bei Korngrößen < 0,4 mm ist offenkundig allein ein Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zusatz zu Y-stabilisiertem ZrO<sub>2</sub> für die angestrebte hohe hydrothermale Stabilität nicht ausreichend. Wie bereits oben angesprochen, ist andererseits eine alleinige Ko-Dotierung mit Y-Ce (ohne Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ebenso unzulänglich. Sato, Ohtaki, Endo, Shimada erzielten auf diese Weise nur relativ niedrige Festigkeiten < 1060 MPa, die schon nach nur 50stündiger Behandlung bei 200°C auf ≤ 810 MPa sinken (in: S. Somiya u. a., Advances in Ceramics, Bd. 24 [Zirconia III], The Am. Ceram. Soc., Westerville [Ohio], 1988, S. 29–37). Die daher von Sato u. a. favorisierte Verbindung beider Maßnahmen zeigte allerdings in eigenen Versuchen einen zwar deutlich günstigeren Trend, ohne aber zu einer wirklichen Stabilität unter hydrothermaler Beanspruchung zu führen. Durch Ko-Dotierung mit 3 Mol-% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 5 Mol.-% CeO<sub>2</sub> bei gleichzeitigem Zusatz von 20 Masse-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> konnte eine ZrO<sub>2</sub>-Keramik erzeugt werden, die selbst nach 140stündiger hydrothermaler Behandlung bei 220°C noch eine Festigkeit von 900 MPa aufwies. Allerdings war die Festigkeit vor dieser Behandlung mit 1400 MPa wesentlich höher, so daß der schädigende Effekt der Alterung auch hier nicht überwunden wurde.

Offenbar kann durch die nach dem Stand der Technik bekannten Maßnahmen der optimierten Einstellung des Y-Gehaltes, der Ko-Dotierung mit Cer, des Zusatzes von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und der Minimierung der Gefügekorngröße das Verhalten tetragonaler (höherfester) ZrO<sub>2</sub>-Keramik unter hydrothermalen Bedingungen zwar verbessert, eine wirkliche Stabilität im Sinne nicht nur verminderter Schädigung sondern vermiedener Rißbildung und konstanter Festigkeit aber selbst durch Kombination aller vorgeschlagenen Maßnahmen nicht erreicht werden. Da außerdem die Härte selbst mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zusatz noch für viele Anwendungen unzureichend ist, sind Hinweise auf hartstoffverstärkte ZrO<sub>2</sub>-Keramiken wie von Kitano, Iwanaga, Oishi, Matsuda und Masaki (in: P. Duran u. a., Third Euro-Ceramics, Bd. 3, Faenza Editrice Iberica S.L., San Vicente, 1993, S. 647–52) interessant. Mit einem Zusatz von 40 Vol.-% WC zu ZrO<sub>2</sub> (3 Mol.-% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) wird dort nach einer extrem langen Prüfung von 25 000 h bei 200°C an Luft (kein Wasserdampf) noch eine Festigkeit von 1170 MPa gemessen – was allerdings auch einen erheblichen Abfall gegenüber den vor der Behandlung gemessenen 1600 MPa bedeutet, so daß stärkere Festigkeitseinbußen bei stärkerer Beanspruchung (Wasser, höhere Temperatur, mechanische Belastung unter thermischer Beanspruchung) unvermeidlich sind. Ohne Bezug zum Verhalten unter hydrothermalen Bedingungen sind ähnliche Keramiken inzwischen auch an anderer Stelle in unterschiedlichen Varianten beschrieben worden:

– DE 33 00 211 A1 beschreibt sehr allgemein eine breite Palette von Zusammensetzungen der Art 99,5–30 Masse-% ZrO<sub>2</sub> (+ Y, Ce, ...) + Hartstoffe (Boride/Karbide/Nitride) + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, wobei nach den angeführten Beispielen die Keramiken ausschließlich durch Heißpressen hergestellt werden und im Falle der Anwesenheit von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Beispiele nur für ≤ 10% Hartstoffanteil realisiert wurden.

– JP 62/46959 erzielt mit Zusammensetzungen, die der angeführten DE 33 00 211 A1 weitgehend identisch sind, eine gewisse Stabilität der tetragonalen Phase für thermische Behandlung bei 300°C an Luft (keine hydrothermalen Tests). Das Herstellungsverfahren ist an aus einem Sol erzeugte ZrO<sub>2</sub>-Pulver gebunden. Wie in der DE 33 00 211 A1 wird keine Technologie beschrieben, die druckloses Sintern ermöglicht.

Trotz der ausschließlichen Nutzung von Sinterverfahren unter Anwendung von Druck werden mit Ausnahme von Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- bzw. Sialon-Zusätzen keine Zusammensetzungen beschrieben, die mehr als 30 Masse-% einer überwiegend kovalent gebundenen Hartstoffkomponenten enthielten. Bei Zusatz von 5–30 Masse-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind die beschriebenen Hartstoffkonzentrationen sogar ≤ 15% – was natürlich die erreichbare Härte begrenzt.

Selbst ohne Einwirkung von Wasserdampf wird thermische Stabilität an Luft nach den in der JP 62/46959 angegebenen Beispielen ausschließlich bei Zusatz von Cer erreicht (z. B. ist für ZrO<sub>2</sub> (3 Mol-% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/20 Masse-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/10 Masse-% TiN eine Dotierung mit 4 Mol-% CeO<sub>2</sub> erforderlich).

– EP 0 534 333 B1 beschreibt die Reduzierung von Reibungskoeffizienten für Keramiken auf Basis von stabilisiertem ZrO<sub>2</sub> durch Hartstoffzusatz zwecks Nutzung für Gleit- oder Dichtpaarungen. Die Schrift macht keinerlei Aussagen zur Struktur der erzeugten Gefüge und gibt außer den Reibungskoeffizienten keine mechanischen Kenngrößen an. Von den beiden vorgenannten Arbeiten unterscheidet sie sich aber vor allem in zwei Punkten. Zum einen sind für Keramiken auf Basis von stabilisiertem ZrO<sub>2</sub> Zusammensetzungen beschrieben, die auch bei einem höheren Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Anteil von 20 Masse-% gleichzeitig höhere, als "Festschmierstoff" genutzte Hartstoffanteile von z. B. 30 Masse-% enthalten (maximal 40% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und/oder Hartstoff, wobei die Summe beider Zusatzkomponenten 50% nicht übersteigt). Zum anderen werden die Keramiken trotz dieser veränderten Zusammensetzung drucklos gesintetisiert.

tert – allerdings ohne daß ein auf diesem Wege erreichtes Sinterergebnis im Sinne erzielbarer Dichten, Korngrößen, Festigkeiten oder Härtens bekannt gemacht würde.

– DE 43 08 337 beschreibt dagegen Zusammensetzungen, die im günstigsten Fall einen hohen TiC-Anteil von ca. 35 Vol.-% und 5–30 Vol.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aufweisen, durch druckloses Sintern relative Dichten von > 99% erreichen und so Festigkeiten um 800 MPa und Vickers-Härtens um 1500–1600 erzielen; durch heißisostatisches Pressen wird die Festigkeit auf mehr als 1000 MPa und die Härte auf ca. 1700 erhöht.

Für das Ziel einer verbesserten hydrothermalen Stabilität bei höherer Festigkeit lassen diese Arbeiten allerdings keinen positiven Trend erkennen, da einerseits in solchen Kompositen mit einer Diffusion des Hartstoff-Kations in das  $\text{ZrO}_2$ -Gitter zu rechnen ist (wie für Ti gezeigt, Krell, Blank, Pippel und Woltersdorf, J. Am. Ceram. Soc. 78 (1995) 2641–47), die so gebildete feste Lösung (z. B. des Ti im  $\text{ZrO}_2$ ) aber andererseits als bruchzähigkeitsmindernd beschrieben wurde (Kountouros, Dissertation Universität Stuttgart 1993).

Darüber hinaus gibt es Maßnahmen zur Erhöhung der hydrothermalen Stabilität, die für die Herstellung von größeren, im Einsatz auch einem Verschleiß unterworfenen Bauteilen entweder ungeeignet sind (z. B. Oberflächenbeschichtungen, DE 35 23 027) oder aus Kostengründen ausscheiden (z. B. heißisostatisches Pressen in einer Sauerstoffatmosphäre, JP 63/144166).

Die bekannte Literatur bietet offenbar Lösungen für das Ziel einer durch höhere Hartstoffkonzentrationen erhöhten Härte bei hoher Festigkeit; als Folge der höheren Hartstoffanteile ist allerdings meist auf die Geometrie der herstellbaren Teile einschränkendes Heißpressen nicht zu verzichten.

Dagegen sind Lösungen für das Erreichen einer wirklichen mechanischen Stabilität unter hydrothermalen Beanspruchung in Verbindung mit einer hohen Festigkeit und Härte der Teile nicht bekannt und aus den veröffentlichten umfangreichen Untersuchungen auch nicht ableitbar.

Verfahrensseitig besteht eines der Hauptprobleme darin, daß die geforderte hohe Härte nur durch relativ hohe Gehalte kovalenter Hartstoffe (z. B. Carbide) zu erreichen ist. Die geringe Sinteraktivität dieser Substanzen erzwingt dann oft sehr hohe Sintertemperaturen (was zur Vergrößerung der entstehenden Gefüge führt und deren Festigkeit, insbesondere aber deren Härte und hydrothermale Stabilität verringert). Alternativ muß die Verdichtung mittels Heißpressens erfolgen, was die Kosten erhöht und die Geometrie der herstellbaren Teile einschränkt. Das Problem wird weiter dadurch verschärft, daß zwar hochdisperse, mit Yttrium stabilisierte  $\text{ZrO}_2$ -Pulver mit Partikelgrößen zwischen 10 und 60 nm kommerziell verfügbar sind, jedoch kaum Hartstoffpulver mit mittleren Korngrößen von weniger als 1 mm; auch ko-dotierte  $\text{ZrO}_2$ -Pulver sind kommerziell kaum mehr erhältlich.

Ein Lösungsweg zur Rohstoffproblematik der Hartstoffkomponente wurde darin gesucht, anstelle der härteren und somit eigentlich interessanteren, jedoch auch besonders sintertrügen Carbide, z. B. TiC, die etwas sinteraktiveren und als Rohstoff oft auch feinkörniger herstellbaren Oxikarbide oder Karbonitride, z. B.  $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ , einzusetzen. Dennoch konnte selbst auf diese Weise eine Gefüge-Korngröße von 0,5–1 mm nur mittels Heißpressens erzielt werden (Gross, Haylock und Swain (in: Sorrell u. a., Mater. Sci. Forum Volumes 34–36, Trans Tech Publ. [Schweiz], 1988, S. 555–59); Barbier und Thevenot, J. Europ. Ceram. Soc. 8 [1991] 263–69). Ebenfalls auf Carbide verzichtet die von Horinouchi, Mouri und Kameda beschriebene Zusammensetzung  $\text{ZrO}_2 + \text{TiN}$  (US 5,068,072). Durch Zusatz von ca. 5–10%  $\text{TiO}_2$  werden Festigkeiten bis 1000 MPa erreicht, jedoch bleibt die Härte (Vickers-Härte – HV) mit Werten von 1200–1350 gering. Andere Lösungsansätze konzentrieren sich auf den Zusatz sinterfördernder Oxide. So wird von Watanabe, Iio und Matsuo (DE 33 00 211) eine beliebig stabilisierte kubische oder tetragonale  $\text{ZrO}_2$ -Keramik mit Hartstoffverstärkung und Zusätzen von  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und/oder  $\text{TiO}_2$  beschrieben, für die allerdings trotz dieser Zusätze nur Heißpressen als Herstellungsverfahren angeführt wird. Auch läßt die Angabe zur Korngröße (< 3 mm) nicht auf ein besonders feinkörniges Gefüge und damit nicht auf hohe Verschleißfestigkeit schließen. Von Gentsu (US 5,059,562) ist eine  $\text{ZrO}_2$ -Keramik mit maximal 15 Masse-% ZrC offenbart worden, dotiert mit 0,1–10 Masse-% von Oxiden der Elemente Cr, Fe, Co, Ti, Mn, V, Ni. Die angegebene Festigkeit ist mit 100–130 kp/cm<sup>2</sup> so gering, daß ein Druckfehler der Schrift zu unterstellen ist. Die eigentliche Begrenzung der Nutzbarkeit dieser Lösung liegt aber in der Begrenzung des Karbidgehaltes: nur 15% ZrC sind für eine hohe Härte unzureichend. Auch die angeführte Färbung der Keramik durch die genannten Oxide ist nicht für jede Anwendung gleichermaßen unproblematisch. Als weitere Alternative beschreiben Wada, Adachi und Mihara (US 4,902,457) die reaktive Herstellung eines  $\text{ZrO}_2/\text{TiC}$ -Verbundes durch exotherme Reaktionen von Zr mit  $\text{TiO}_2$  und Kohlenstoff. Jedoch werden Eigenschaften, die im Vergleich zu den mit anderen Verfahren erzielten Ergebnissen konkurrenzfähig sind, bisher nur erreicht, wenn die reaktiv erzeugten Mischpulver heißgepreßt werden.

Ein weiteres Problem besteht darin, daß es zwar vorteilhaft erscheint, die beschriebene Sintertrügheit durch Einsatz extrem feinkörniger Pulver zu lösen, daß dies aber zu zusätzlichen Schwierigkeiten bei der Handhabung der dann zunehmend reaktiven (teils pyrophoren) Hartstoffpulver, bei der homogenen Mischung der Komponenten und bei der notwendigen defektarmen Formgebung führt. So ist nach Hirano und Inada die Herstellung von hartstoffverstärktem  $\text{ZrO}_2$  mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zusatz an aus Sol erzeugtes  $\text{ZrO}_2$  gebunden (JP 62/46959), nach Petzow, Schubert, Greil und Layous ist die Stabilisierung eines  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ -Schlickers durch organische Zusätze beschrieben und das Sintern in einer kohlenstofffreien Atmosphäre empfohlen (DE 37 16 589). Durch solche Verfahren wird aber der technologische Aufwand kostenseitig erheblich belastet.

Von Krell, Blank, Ludwig und Voigtberger (DE 43 08 337) ist beschrieben worden, wie eine selbst mit bis zu 50% TiC ausreichend sinteraktive Dispersion im System  $\text{ZrO}_2$ -TiC- $\text{Al}_2\text{O}_3$  durch Mischmahlung der Komponenten erzeugt werden kann; ggf. kann das (i.a. drucklose) Sintern durch Substitution eines Teils des TiC durch  $\text{TiH}_2$  weiter befördert werden. Überraschenderweise kann dabei von relativ grobkörnigen Karbidrohstoffen > 1 mm ausgegangen werden, wobei allerdings das Ergebnis gerade hinsichtlich der für die Hartstoffkomponente schließlich erzielbaren Feinkörnigkeit entscheidend von den elektrokinetischen Verhältnissen an den Oberflächen der Komponenten abhängt. Das Verfahren ist deshalb in der beschriebenen Art nicht mehr nutzbar, wenn größere Mengen weiterer Komponenten (z. B. zwecks einer zusätzlichen Stabilisierung der tetragonalen  $\text{ZrO}_2$ -Phase) der Dispersion in Form von Kationen zugegeben werden müssen. Letzteres ist aber immer der Fall, wenn, wie z. B. zur Erzielung einer ausreichenden Stabilität unter hydrothermalen

Bedingungen, dem  $ZrO_2$ -Pulver besondere Dotierungen zusätzlich zugefügt werden müssen (weil Rohstoffe derart spezieller chemischer Zusammensetzung kommerziell nicht angeboten werden).

Der Erfundung liegt die Aufgabe zu Grunde, eine hartstoffverstärkte  $ZrO_2$ -Keramik mit mechanischer Stabilität unter hydrothermaler Beanspruchung anzugeben, die eine hohe Festigkeit und Härte aufweist und ohne die Geometrie der herzustellenden Teile einschränkende Technologien, wie z. B. Heißpressen, und ohne chemisch-reaktive Verfahren herstellbar ist. Unter mechanischer Stabilität wird dabei ein Verhalten verstanden, bei dem hydrothermale Beanspruchung nicht zu einem Festigkeitsabfall führt.

Die Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen angegebene Erfundung gelöst.

Die erfundungsgemäße hartstoffverstärkte stabilisierte  $ZrO_2$ -Keramik mit mechanischer Stabilität unter hydrothermaler Beanspruchung enthält folgende Komponenten:

- 5–50 Vol.-% einer Hartstoffkomponente mit einer Gefüge-Korngröße von 0,2–1 mm und
  - 2–45 Vol.-%  $Al_2O_3$  mit einer Gefüge-Korngröße von 0,1–1 mm,
- wobei der Volumenanteil der Hartstoffkomponente und des  $Al_2O_3$  zusammen 70 Vol.-% nicht überschreiten,
- und als Rest eine stabilisierte  $ZrO_2$ -Phase mit einer festen Lösung von 2–3,5 Mol-%  $Y_2O_3$  und 1–7 Mol-%  $CeO_2$  bezogen auf den Anteil des  $ZrO_2$  in der Ausgangszusammensetzung der verwendeten Pulver und mit einer Gefüge-korngröße dieser  $ZrO_2$ -Komponente von 0,2–0,7 mm.

Vorteilhafterweise ist bei der erfundungsgemäßen hartstoffverstärkten stabilisierten  $ZrO_2$ -Keramik die Hartstoffkomponente eine Titan enthaltende Verbindung.

Bei dem erfundungsgemäßen Verfahren zur Herstellung einer hartstoffverstärkten stabilisierten  $ZrO_2$ -Keramik nach Anspruch 1 wird ein  $Y_2O_3$  als feste Lösung enthaltendes  $ZrO_2$ -Pulver mit einer zusätzlichen Cer-Dotierung hoher räumlicher Verteilungshomogenität des Cer in Bezug auf die  $ZrO_2$ -Partikel versenzen und diese Homogenität für die nachfolgenden Verfahrensschritte fixiert, ohne daß dabei die elektrokinetischen Verhältnisse an der Oberfläche der  $ZrO_2$ -Partikel nennenswert verändert werden. Dieses  $ZrO_2$ -Pulver mit einer mittleren Korngröße von < 0,5 mm wird dann mit einer Hartstoffkomponente mit einer mittleren Korngröße von < 5 mm und mit  $Al_2O_3$  mit einer mittleren Korngröße von < 0,7 mm gemeinsam in einer Flüssigkeit mischgemahlen, wobei gleichzeitig erforderliche organische Preßhilfsmittel und Sinteradditive zugegeben werden. Anschließend wird die entstandene Mischung nach der Formgebung gesintert.

Vorteilhafterweise wird als Hartstoffkomponente TiC beliebiger Stöchiometrie eingesetzt.

Eine zweckmäßige Ausgestaltung des erfundungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß stabilisiertes  $ZrO_2$  mit einer Primärteilchengröße im Bereich zwischen 10 und 60 nm eingesetzt wird.

Eine weitere Ausgestaltungsmöglichkeit besteht darin, daß  $Al_2O_3$  mit ≤ 2% Grobkornanteil von > 2 mm eingesetzt wird.

Zweckmäßig ist es auch, wenn als Sinteradditiv 2–10 Ma.-%  $TiH_2$  eingesetzt werden.

Bei der erfundungsgemäßen Verwendung wird die erfundungsgemäße hartstoffverstärkte stabilisierte  $ZrO_2$ -Keramik nach Anspruch 1 in Bauteilen, Werkzeugen oder Instrumenten verwendet, die unter hydrothermaler Beanspruchung eingesetzt werden.

Vorteilhafterweise wird die erfundungsgemäße hartstoffverstärkte stabilisierte  $ZrO_2$ -Keramik mit mechanischer Stabilität unter hydrothermaler Beanspruchung in Wälz- oder Gleitlagern verwendet.

Zusätzlich zu den Komponenten kann die erfundungsgemäße Keramik geringe Mengen (< 1%) an Mg und/oder Si oder auch sonstige Verunreinigungen enthalten (die z. B. auf die verwendeten Rohstoffe oder auf Mahlkörperabrieb zurückgehen). Aufgrund der hohen Löslichkeitsgrenzen fast aller kationischen Komponenten im  $ZrO_2$ -Gitter sind im Sinterprodukt stets Anteile der kationischen Komponente der eingesetzten Hartstoffphase in den  $ZrO_2$ -Körnern des Gefüges nachweisbar (z. B. durch mikroanalytische Verfahren lokal bis zu 40 Atom-% Ti im  $ZrO_2$ -Gitter nachweisbar). Dabei leistet diese feste Lösung des Titans im  $ZrO_2$  einen Beitrag zur beobachteten mechanischen Stabilität unter hydrothermaler Beanspruchung.

Wie im Stand der Technik aufgezeigt, ist eine bestimmter Absolutwert der Festigkeit nach hydrothermaler Behandlung kein ausreichender Hinweis auf wirkliche hydrothermale Stabilität des Materials. Andererseits hat sich gezeigt, daß mechanische Stabilität auch nicht unmittelbar an einen bestimmten, konstanten Phasenbestand des  $ZrO_2$  gebunden ist.

Es wird deshalb als Kriterium für die angestrebte mechanische Stabilität unter hydrothermaler Beanspruchung ein Verhalten verstanden, bei dem die Biegefestigkeit nach einer hydrothermalen Behandlung in Wasser (flüssige Phase, bis zu 200 h) im Vergleich zum Ausgangswert keine statistisch signifikante Minderung erfährt (unter Berücksichtigung der jeweiligen gemessenen Standardabweichungen und Probenanzahl). Überraschenderweise ist zum Erreichen dieses Ziels weder die nach dem Stand der Technik extrem geringe Gefüge-Korngröße der  $ZrO_2$ -Phase < 0,4 oder sogar < 0,1 mm erforderlich, noch eine Cer-Dotierung von mehr als 5 Mol-% (zusätzlich zur Y-Dotierung), wenn die o.a. erfundungsgemäßen Bedingungen der Zusammensetzung eingehalten werden.

Ein weiterer wichtiger Vorteil der erfundungsgemäßen Lösung besteht darin, daß die kooperative Wirkung der Korund- und der Hartstoffphase eine so überraschend starke Stabilisierung der Keramik unter hydrothermaler Belastung bewirkt, daß einerseits auf die (großtechnisch ebenso schwierig wie teuer zu realisierende) Verwirklichung der ansonsten nach dem Stand der Technik zufordernden extrem kleinen Gefügekorngrößen verzichtet werden kann, und andererseits auch höhere zusätzliche Cer-Dotierungen (die die Festigkeit reduzieren) vermieden werden können. Im Ergebnis werden zwei Eigenschaften vorteilhaft miteinander verbunden, die sich nach allgemeinem Verständnis der Bruchmechanismen von Keramiken auf  $ZrO_2$ -Basis eigentlich gegenseitig ausschließen. Da hohe Festigkeiten solcher Werkstoffe unstrittig ein Ergebnis der mit der Rißausbreitung beim Bruch initiierten Transformation eines Teils der ursprünglich tetragonalen Phase des  $ZrO_2$  in die monokline Modifikation sind, ein allzu hoher Transformationsgrad in der Oberfläche unter Einwirkung hydrothermalen Bedingungen aber eine unkontrolliert starke Rißschädigung hervorruft und so die Festigkeiten mindert, muß zwecks Vermeidung dieser Schädigung die Stabilität der tetragonalen Phase erhöht werden – was allerdings auch den "normalen" (erwünschten), festigkeitssteigernden Effekt der Transformation beim Bruch einschränkt. Eine er-

höhte Stabilität der tetragonalen Phase führt deshalb zu einer zwar verminderten Rißschädigung in hydrothermaler Umgebung, ist dabei aber oft mit einer ganz allgemeinen Reduzierung der Festigkeit des Werkstoffes verbunden. Die hier gefundene Lösung verbindet dagegen mechanische Stabilität bei hydrothermaler Beanspruchung mit Festigkeiten, die auch bei Messung in 4-Punkt-Biegung 900 MPa, unter optimierten Bedingungen sogar 1000 MPa übersteigen.

5 Eine weiterer Vorteil der erfundungsgemäßen Zusammensetzung ist die als Folge der Kombination von Zusätzen einer Hartstoffphase und einer  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase (Korund) hohe Härte, die ZrO<sub>2</sub>-typische Werte deutlich übersteigt und günstige Voraussetzungen für die Nutzung der Keramik für verschleißresistente Teile bietet.

10 Als ZrO<sub>2</sub>-Rohstoff wird im allgemeinen ein kommerzielles, Y-dotiertes Pulver eingesetzt, das natürlich auch aus un-dotierten ZrO<sub>2</sub>-Rohstoffen durch eigene Aufbereitung nach an sich bekannten Verfahren zu gewinnen ist. Da zusätzliches Cer enthaltende Pulver kaum noch angeboten werden, muß diese Komponente z. B. durch eine entsprechende Vor-behandlung in das ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-Pulver eingebracht werden. Dies kann durch Zumischung von CeO<sub>2</sub> wie auch (mit ver-besserter homogener räumlicher Verteilung) durch Zugabe einer Ce-haltigen Lösung zu einer Dispersion des ZrO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulvers in einem flüssigen Medium mit anschließender Ausfällung einer schwer löslichen Ce-Verbindung, Trocknung und Kalzinierung erfolgen. Alternativ kann auch das ZrO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver in einer Cer enthaltenden Lösung 15 dispergiert werden. Vorteilhaft zu verarbeiten sind wäßrige Lösungen von Ce-Salzen. Im Fall einer anschließenden Kal-zinierung ist zu beachten, daß eine Temperatur gewählt wird, die ausreichend hoch zur vollständigen Umwandlung der ausgefällten Ce-Verbindung in ein Oxid und eine zumindest teilweise Lösung im ZrO<sub>2</sub>-Gitter ist, die andererseits aber niedrig genug bleibt, um eine unzulässige Vergrößerung des ZrO<sub>2</sub>-Pulvers zu vermeiden. Es können aber auch Verfahren 20 zur Anwendung kommen, die an dieser Stelle des technologischen Ablaufs auf die Kalzinierung verzichten und das Ein-stellen der angestrebten festen Lösung den späteren Glühprozessen überlassen (z. B. im Zuge des Ausbrennens organi-scher Bindemittel aus den grünen Formkörpern oder beim Sintern). Alle hier beschriebenen Varianten des Verfahrens er-möglichen die Realisierung einer für das herzustellende Sinterprodukt unerlässlichen hohen räumlichen Verteilungsho-mogenität des Cer in Bezug auf die ZrO<sub>2</sub>-Partikel, fixieren diese Homogenität für die nachfolgenden Verfahrensschritte, ohne die elektrokinetischen Verhältnisse an der Oberfläche der ZrO<sub>2</sub>-Partikel nennenswert zu verändern.

25 Durch gemeinsame Mischmahlung in einer Flüssigkeit wird aus den Ausgangsstoffen ZrO<sub>2</sub> (mit 2–3,5 Mol-% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 1–7 Mol-% CeO<sub>2</sub>), der Hartstoffkomponente und einem Korundpulver ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ein Gemisch hergestellt. Die mittlere Korngröße der Ausgangsstoffe ist dabei für ZrO<sub>2</sub> < 0,5  $\mu\text{m}$ , für die Hartstoffkomponente < 5  $\mu\text{m}$  und für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 0,7  $\mu\text{m}$ . Das entstandene Gemisch wird nach konventionellen Methoden geformt und gesintert.

Nach der Sinterung ist eine erfundungsgemäße hartstoffverstärkte ZrO<sub>2</sub>-Keramik entstanden, die 5–50 Vol.-% einer 30 Hartstoffkomponente mit einer Korngröße von 0,2–1  $\mu\text{m}$  und 2–45 Vol.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit einer Korngröße von 0,1–1  $\mu\text{m}$  ent-hält, bei der der Volumenanteil der Hartstoffkomponente und des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zusammen 70 Vol.-% nicht überschreitet, und als Rest eine stabilisierte ZrO<sub>2</sub>-Phase mit einer festen Lösung von 2–3,5 Mol-% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 1–7 Mol-% CeO<sub>2</sub>, bezogen auf 35 den Anteil des ZrO<sub>2</sub> in der Ausgangszusammensetzung der verwendeten Pulver, und mit einer Gefügekorngröße von 0,2–0,7  $\mu\text{m}$  enthält. Zusätzlich zu den genannten Komponenten kann die Keramik geringe Mengen (< 1%) an Mg und/ oder Si oder auch sonstige Verunreinigungen enthalten, die z. B. auf die verwendeten Rohstoffe oder auf Mahlkörperab-rieb zurückgehen.

Durch das erfundungsgemäße Verfahren ist es möglich, relativ grobes Hartstoffpulver als Ausgangsstoff einzusetzen und trotzdem eine dichte hartstoffverstärkte ZrO<sub>2</sub>-Keramik mit hoher Härte zu erhalten.

Dies ist um so überraschender, da gerade der Zusatz von recht grobem Hartstoffpulver das Dichtsintern erschwert und damit die Lösung dieses Problems eigentlich im Einsatz eines feinkörnigeren Hartstoffpulvers gesucht werden müßte. Solch feinstdisperse Hartstoffpulver sind aber in der Regel schwieriger handhabbar (teilweise pyrophor) und können zu-sätzliche Homogenisierungsprobleme bereiten.

Während der Mischmahlung der Ausgangsstoffe kommt es trotz teilweise entgegengesetzter Oberflächenladungen der Komponenten nicht zu im späteren Sintergefüge nachweisbaren Agglomerationen. Da die sehr feinen ZrO<sub>2</sub>-Kristallite offenbar die Oberfläche der frisch gebildeten kleinen Hartstoffpartikel voneinander abschirmen, wird die Hartstoffteil-chengröße viel stärker reduziert als bei gleichartiger Mahlung der Hartstoffpulver allein.

Durch die erfundungsgemäße Lösung ist es möglich, eine hohe Konzentration von Hartstoffen in der erfundungsgemä-ßen ZrO<sub>2</sub>-Keramik zu erhalten, wobei die Korngröße der Hartstoffkomponente im dichten Sintergefüge deutlich kleiner als die des eingesetzten Hartstoffpulvers ist.

50 Im weiteren ist die Erfindung an zwei Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Ein kommerzielles, mit 3 Mol-% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> teilstabilisiertes ZrO<sub>2</sub>-Pulver (TZ-3Y, Tosoh, Japan; mittlere Primärteilchen-größe 60 nm, mittlere Agglomeratgröße 0,25 mm) wurde folgendermaßen mit (A) 2,5 bzw. (B) 5 Mol-% CeO<sub>2</sub> bezogen auf das ZrO<sub>2</sub> versehen. Zu Vergleichszwecken wurde eine nicht-erfindungsgemäße Zusammensetzung (C) mit einem hö-heren Cer-Gehalt (10 Mol.-% CeO<sub>2</sub>) hergestellt.

55 484 g des kommerziellen ZrO<sub>2</sub>-Pulvers wurden in 520 ml Wasser bei pH = 5 in einer Rührwerkskugelmühle für 1 h gemahlen. Anschließend wurde zur Herstellung des 2,5 Mol-% CeO<sub>2</sub> enthaltenden Pulvers (A) diese Suspension mit Wasser auf ein Volumen von 2 l verdünnt und mit 42,8 g Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O, gelöst in 200 ml Wasser, unter intensiver 60 Homogenisierung mittels Rührwerk und Ultraschall versetzt (zur Herstellung des 5 Mol-% enthaltenden Pulvers (B) wurden 87,9 g Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O in 400 ml Wasser gelöst). Zwecks Fällung des gelösten Cer-Anteils wurden für die Herstellung des 2,5 Mol-% CeO<sub>2</sub> enthaltenden Pulvers (A) zunächst 400 ml einer konzentrierten NH<sub>3</sub>-Lösung mit 400 ml H<sub>2</sub>O verdünnt (je 600 ml zur Herstellung des Pulvers (B)) und anschließend dieser Lösung die jeweilige Cer-hal-tige ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-Dispersion unter Röhren und Einwirkung von Ultraschall zugesetzt; der pH-Wert der Dispersion wurde beim Fällungsprozeß im Bereich von pH = 9–10 konstant gehalten. Nach einer Standzeit von 20 h wurde die überste-hende klare Flüssigkeit dekantiert und der Bodensatz durch mehrfaches Waschen mit destilliertem Wasser und Trennung 65 mittels Zentrifugierung gereinigt. Der erhaltene Feststoff wurde in Wasser redispergiert und gefriergetrocknet, um an-schließend bei 900°C für 2 h an Luft kalziniert zu werden.

49,5 g der so hergestellten, mit 3 Mol-% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und zusätzlich 2,5 bzw. 5 Mol-% CeO<sub>2</sub> teilstabilisierten ZrO<sub>2</sub>-Pulver mit einer mittleren Primärteilchengröße von 60 nm (mittlere Agglomeratkorngröße 0,25  $\mu\text{m}$ ) wurden vermischt mit

28,6 g TiC mit einer mittleren Korngröße von 1,1 µm (Sorte C.A.S., H.C. Starck, Deutschland), 27,5 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit einer mittleren Korngröße von 0,2 µm (Taimicron DAR, Taimei, Japan) und 4,4 g TiH<sub>2</sub> mit einer mittleren Korngröße von ca. 10 µm. Diese Zusammensetzung entspricht Volumenanteilen von ca. 35% TiC (TiH<sub>2</sub> darin einbezogen) und 31% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die zweistündige Mischmahlung in Wasser mit Kugeln aus tetragonalen Zirkoniumdioxid-Polykristallen derselben Art, wie das eingesetzte ZrO<sub>2</sub>-Pulver, erfolgte unter Zusatz üblicher Preßhilfsmittel und üblicher organischer Dispergierhilfsmittel in einer vertikal orientierten Rührwerkskugelmühle bei einer Drehzahl des Rührarmes von 1000 U/min. Bedingt durch den Abrieb der Mahlaggregate veränderte sich dabei die Zusammensetzung der Pulvermischung leicht und betrug schließlich 43 Vol.-% ZrO<sub>2</sub>(+ 3 Mol.-% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, + 2,5 bzw. 5 Mol.-% CeO<sub>2</sub>), 29 Vol.-% TiC (incl. TiH<sub>2</sub>) und 28 Vol.-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Der Versatz wurde getrocknet, bei 30 MPa in Form flacher Platten vorgepreßt, die schließlich bei 350 MPa kaltisostatisch gepreßt wurden.

Die Platten wurden drucklos in Argon bis zu einer relativen Dichte von ca. 96% gesintert und anschließend bei 120 MPa heißisostatisch nachverdichtet auf eine relative Dichte von > 99,7%. Durch Trennschleifen und anschließendes Planschleifen mit Diamantwerkzeugen wurden aus den gesinterten Platten Biegebruchstäbe der Abmessung 3 × 4 × 47 mm<sup>3</sup> herausgearbeitet.

Der erzielte Gefügeaufbau ist äußerst gleichmäßig und zeigt im erfindungsgemäßen Bereich auch keinen Einfluß unterschiedlicher Cer-Gehalte auf die Korngröße der ZrO<sub>2</sub>-Phase. Die Sintergefüge beider Ausführungsbeispiele zeigen folgende mittlere Sehnenlängen der einphasigen Teilgebiete der Gefüge:

	ZrO <sub>2</sub>	TiC	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
(A) ZrO <sub>2</sub> (3 Mol.-% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / 2,5 Mol.-% CeO <sub>2</sub> )	0,34 µm	0,34 µm	0,37 µm
(B) ZrO <sub>2</sub> (3 Mol.-% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / 5 Mol.-% CeO <sub>2</sub> )	0,35 µm	0,33 µm	0,37 µm
(alles + 29 Vol.-% TiC + 28 Vol.-% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )			

Die in 4-Punkt-Biegung bestimmte Festigkeit (Auflageabstände 20 bzw. 40 mm, Traversengeschwindigkeit 0,5 mm/min) zeigt nach hydrothermaler Behandlung bei 210°C (Wasser, flüssig) für beide Sorten eine vollständige Stabilität, wenn auch auf leicht unterschiedlichem Niveau:

	4-Punkt-Biegefestigkeit in MPa		
	Ausgangszustand: Hydrothermale Alterung 210 °C: (geschliffen)		
	50 h	100 h	200 h
(A) ZrO <sub>2</sub> (3 Mol.-% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / 2,5 Mol.-% CeO <sub>2</sub> )	968 ± 134	1020 ± 125	1058 ± 136
(B) ZrO <sub>2</sub> (3 Mol.-% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / 5 Mol.-% CeO <sub>2</sub> )	920 ± 79	870 ± 101	906 ± 40
(alles + 29 Vol.-% TiC + 28 Vol.-% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )			917 ± 110

Auch die mittleren E-Moduln, bestimmt aus der gemessenen Resonanzfrequenz der Biegebruchstäbe, zeigen bei der hydrothermalen Behandlung keine signifikanten Änderungen. Sie betragen vor und nach der Behandlung für Sorte (A) 312±10 GPa und 310±16 GPa, für Sorte (B) 306±13 GPa und 309±11 GPa.

Die Härte HV10 beträgt für beide Cer-Gehalte und unabhängig von der hydrothermalen Beanspruchung im Mittel über 40 Einzelwerte 1697±57; probenspezifisch (aber ohne signifikanten Einfluß hydrothermaler Umgebung) schwanken dabei die an einzelnen Mustern gemessenen Werte zwischen einer unteren Grenze von 1677±50 für eine hydrothermal bei 210°C/100 h behandelte Probe bzw. 1688±62 für eine Probe ohne hydrothermale Behandlung und einer oberen Grenze von 1742±61 für eine bei 210°C/50 h behandelte Probe.

Die Bruchzähigkeit wurde als indentation-strength-in-bending bestimmt (Belastung des Vickers-Indenters 98,1 N/10 s unter Silikonöl; danach 3-Punkt-Biegung mit Auflage 26 mm und Traversengeschwindigkeit 1 mm/min). Sie beträgt für die Sorten (A) und (B) einheitlich  $K_{Ic} = 4,42 \pm 0,04$  MPa/m und zeigt auch nach 200 h hydrothermale Behandlung bei 210°C keine auf eine eventuelle Gefügeschädigung deutende Abnahme.

Die Folge eines nicht erfindungsgemäßen zu hohen Cer-Gehaltes zeigt die Festigkeit der Vergleichssorte (C), die sich von vorstehenden Versuchen nur durch eine auf 10 Mol.-% CeO<sub>2</sub> erhöhte Dotierung unterscheidet. Als Folge der erhöhten Cer-Dotierung ist nicht nur die Ausgangsfestigkeit (erwartungsgemäß) vermindert, völlig unbefriedigend ist vor allem der stark ausgeprägte weitere Abfall der Festigkeit mit zunehmender hydrothermale Behandlungsdauer:

## 4-Punkt-Biegefestigkeit in MPa

Ausgangszustand: Hydrothermale Alterung 210 °C:

	(geschliffen)	50 h	100 h	200 h
(C) ZrO <sub>2</sub> (3 Mol-%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /10 Mol-%CeO <sub>2</sub> ) (+ 29 Vol-% TiC + 28 Vol-% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	712 ± 105	641 ± 149	431 ± 237	98 ± 74

10 Die Härte sinkt im Fall der Vergleichssorte (C) von HV10 = 1699 ± 65 (Ausgangszustand) auf 1637 ± 46 nach nur 50 h hydrothermaler Behandlung und bleibt dann konstant. Wie auch für hartstoff-freie ZrO<sub>2</sub>-Keramik bekannt, ist das im Vergleich zu Sorten geringeren Cer-Gehaltes ((A),(B)) ungünstigere Festigkeitsverhalten mit einem erhöhten  $K_{Ic}$  = 5,18 ± 0,37 MPa/m verbunden (Ausgangszustand). Als Folge der durch die hydrothermale Behandlung verursachten Transformation eines Teils der ursprünglich tetragonalen ZrO<sub>2</sub>-Phase wächst die Bruchzähigkeit noch leicht auf  $K_{Ic}$  = 5,56 ± 0,31 MPa/m an (ohne Einfluß der Behandlungsdauer). Während ein solcher Anstieg der Bruchzähigkeit unter anderen Bedingungen vorteilhaft sein kann, führt er in diesem nicht-erfindungsgemäßen Gefüge zu unerwünschten Konsequenzen: die höhere Bruchzähigkeit ist hier nicht nur nicht im Sinne einer verbesserten Festigkeit nutzbar, sondern die Transformation führt im Gegenteil zur Bildung von Defekten, die oft größer sind als die zur  $K_{Ic}$ -Messung per Vickers-Eindruck erzeugten Anrisse. Die Folge ist der drastische Festigkeitsabfall bei längerer hydrothermaler Behandlung.

15 20 Röntgenographische Messungen mit Cu- wie mit Mo-Strahlung (also mit Strahlen unterschiedlicher Energie und somit Eindringtiefe) zeigten, daß die erzielte mechanische Stabilität bei hydrothermaler Behandlung nicht mit einer absoluten Stabilität des ZrO<sub>2</sub>-Phasenbestandes gleichzusetzen ist. Die "weichere", mehr die Information aus oberflächennahen Schichten zeigende Cu-Messung wies für (A) und (B) nach hydrothermaler Behandlung einen Anstieg des monoklinen Phasenanteils (auf Kosten der tetragonalen Phase) im Oberflächenbereich aus; die Änderungen in tieferen Bereichen waren gering. Diese Beobachtungen zeigen, daß der Verdienst der erfindungsgemäßen Lösung gerade nicht auf einer weitgehenden generellen Unterdrückung der Transformationsmöglichkeit der tetragonalen Phase beruht (was bei allgemeiner Stabilität der Teile die Festigkeiten in unerwünschtem Maße mindern würde), sondern auf der Erzeugung von Gefügen, welche die durch hydrothermale Umgebung hervorgerufene Transformationen im Oberflächenbereich der Teile ohne Festigkeitsverlust tolerieren.

25 30 Da die höchste Schädigungsneigung von ZrO<sub>2</sub>-Keramiken für den Bereich 240–280°C bekannt ist, wurde zum Nachweis der hier erreichten mechanischen Stabilität auch bei höherer Temperatur das Verhalten der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen (A) und (B) bei 200stündiger hydrothermaler Behandlung in Wasser (liqu.) bei 270°C untersucht. Die dabei beobachtete, auf die Oberfläche der geschliffenen Proben bezogene Masseänderung war selbst unter dieser Beanspruchung äußerst gering und mit –(0,10 ± 0,02) mg/cm<sup>2</sup> für die Sorte (A) bzw. –(0,06 ± 0,01) mg/cm<sup>2</sup> für die Sorte (B) an der Grenze der Nachweisbarkeit. Die in 4-Punkt-Biegung bestimmte Festigkeit (Auflageabstände 20 bzw. 40 mm, Traversengeschwindigkeit 0,5 mm/min) zeigt nach hydrothermaler Behandlung bei 270°C für beide Sorten keinerlei Festigkeitsverlust, so wie dies schon für 210°C beobachtet worden war. Die festgestellte mechanische Stabilität ist somit keinem Temperatureinfluß unterworfen:

40

## 4-Punkt-Biegefestigkeit in MPa

Ausgangszustand: Hydrothermale Alterung 200 h:

	(geschliffen)	210 °C	270 °C
(A) ZrO <sub>2</sub> (3 Mol-%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /2,5 Mol-%CeO <sub>2</sub> )	968 ± 134	1044 ± 61	1037 ± 100
(B) ZrO <sub>2</sub> (3 Mol-% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /5 Mol-% CeO <sub>2</sub> )	920 ± 79	917 ± 110	982 ± 92
(alles + 29 Vol-% TiC + 28 Vol-% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )			

45 50 Auch die mittleren E-Moduln, bestimmt aus der gemessenen Resonanzfrequenz der Biegebruchstäbe, ändern sich selbst nach 200 h hydrothermaler Behandlung bei 270°C nicht signifikant und betragen nach dem Test bei 270°C für Sorte (A) 306 ± 13 GPa bzw. für Sorte (B) 311 ± 10 GPa. Mit den o.a. Daten der unbehandelten und der hydrothermal bei 210°C getesteten Proben ergibt sich ein mittlerer, von der hydrothermalen Beanspruchung nicht signifikant beeinflußter E-Modul von 309 ± 16 GPa für Sorte (A) bzw. 309 ± 11 GPa für Sorte (B). Die Härte HV10 beträgt nach dem Test bei 270°C für das Ausführungsbeispiel (A) 1656 ± 30 und ist somit von den oben angeführten Werten unbeeinflußter bzw. bei 210°C hydrothermal behandelte Muster nicht signifikant unterschieden. Für die Sorte (B) wird nach 200 h bei 270°C ein Mittelwert HV10 = 1587 ± 30 gemessen, der ebenfalls dem offenbar probenspezifischen Streubereich von ca. 1600–1750 entspricht, innerhalb dessen die Härte der erfindungsgemäßen Keramiken keinem Einfluß der hydrothermalen Umgebung unterliegt und vom Dotierungsgehalt der ZrO<sub>2</sub>-Phase (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>) in den durch die Ansprüche festgelegten Grenzen unabhängig ist.

55 60 65 Die Bruchzähigkeit der erfindungsgemäßen Sorten zeigte nach 200 h hydrothermaler Behandlung bei 270°C einen leichten Anstieg, und zwar von ursprünglich 4,42 ± 0,04 MPa/m auf 4,66 ± 0,05 MPa/m im Fall (A) und auf 5,54 ± 0,07 MPa/m für Sorte (B).

## Patentansprüche

1. Hartstoffverstärkte stabilisierte  $ZrO_2$ -Keramik mit mechanischer Stabilität unter hydrothermaler Beanspruchung, dadurch gekennzeichnet, daß sie folgende Komponenten enthält:

- 5–50 Vol.-% einer Hartstoffkomponente mit einer Gefüge-Korngröße von 0,2–1  $\mu\text{m}$  und 5
  - 2–45 Vol.-%  $Al_2O_3$  mit einer Gefüge-Korngröße von 0,1–1  $\mu\text{m}$ ,
- wobei der Volumenanteil der Hartstoffkomponente und des  $Al_2O_3$  zusammen 70 Vol.-% nicht überschreiten,
- und als Rest eine stabilisierte  $ZrO_2$ -Phase mit einer festen Lösung von 2–3,5 Mol-%  $Y_2O_3$  und 1–7 Mol-% 10  $CeO_2$  bezogen auf den Anteil des  $ZrO_2$  in der Ausgangszusammensetzung der verwendeten Pulver und mit einer Gefügekorngröße dieser  $ZrO_2$ -Komponente von 0,2–0,7  $\mu\text{m}$ .

2. Hartstoffverstärkte stabilisierte  $ZrO_2$ -Keramik nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hartstoffkomponente eine Titan enthaltende Verbindung ist.

3. Verfahren zur Herstellung einer hartstoffverstärkten stabilisierten  $ZrO_2$ -Keramik nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein  $Y_2O_3$  als feste Lösung enthaltendes  $ZrO_2$ -Pulver mit einer zusätzlichen Cer-Dotierung hoher räumlicher Verteilungshomogenität des Cer in Bezug auf die  $ZrO_2$ -Partikel versehen und diese Homogenität für die nachfolgenden Verfahrensschritte fixiert wird, ohne dabei die elektrokinetischen Verhältnisse an der Oberfläche der  $ZrO_2$ -Partikel nennenswert zu verändern, und daß dieses  $ZrO_2$ -Pulver mit einer mittleren Korngröße von < 0,5  $\mu\text{m}$  15 mit einer Hartstoffkomponente mit einer mittleren Korngröße von < 5  $\mu\text{m}$  und mit  $Al_2O_3$  mit einer mittleren Korngröße von < 0,7  $\mu\text{m}$  gemeinsam in einer Flüssigkeit mischgemahlen wird, wobei gleichzeitig erforderliche organische Preßhilfsmittel und Sinteradditive zugegeben werden, und die entstandene Mischung nach der Formgebung gesintert wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Hartstoffkomponente TiC beliebiger Stöchiometrie eingesetzt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß stabilisiertes  $ZrO_2$  mit einer Primärteilchengröße im Bereich zwischen 10 und 60 nm eingesetzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß  $Al_2O_3$  mit ≤ 2% Grobkornanteil von > 2  $\mu\text{m}$  eingesetzt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Sinteradditiv 2–10 Ma.-%  $TiH_2$  eingesetzt werden.

8. Verwendung einer hartstoffverstärkten stabilisierten  $ZrO_2$ -Keramik nach Anspruch 1 in Bauteilen, Werkzeugen oder Instrumenten, die unter hydrothermaler Beanspruchung eingesetzt werden.

9. Verwendung einer hartstoffverstärkten stabilisierten  $ZrO_2$ -Keramik mit mechanischer Stabilität unter hydrothermaler Beanspruchung nach Anspruch 8 in Wälz- oder Gleitlagern.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (HSPTC)